BUNDE SKEPUBLIK DEUTSCHLAND

EP00/08970

REC'D 2.4 OCT 2000 **PCT**

WIPO

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

199 45 643.7

Anmeldetag:

23. September 1999

Anmelder/Inhaber:

Ciba Spezialitätenchemie Bergkamen

GmbH, Bergkamen/DE

Bezeichnung:

Alkyldipropylentriamine, deren Addukte, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Härter für Epoxidharze

IPC:

C 08 K, C 08 L



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 23. Juni 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Alkyldipropylentriamine, deren Addukte, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Härter für Epoxidharze

Die vorliegende Erfindung betrifft Alkyldipropylentriamine, deren Addukte mit Epoxidverbindungen mit im Durchschnitt mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül, Verfahren zu Herstellung dieser Addukte, sowie die Verwendung der Triamine und deren Addukte als Härter für Epoxidharze und härtbare Mischungen auf Basis dieser Alkyldipropylentriamine bzw. Addukte und Epoxidharzen.

Härtbare Mischungen auf Basis von aminischen Härtungsmitteln und Epoxidharzen werden in der Industrie in weitem Umfang zur Beschichtung und Vergütung von metallischen und mineralischen Substraten eingesetzt. Als aminische Härtungsmittel werden insbesondere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine sowie gegebenenfalls imidazolingruppenhaltige Polyaminoamide eingesetzt.

Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der härtbaren Mischungen auf Basis dieser Amine sind für viele Anwendungen ausreichend.

Insbesondere für den Beschichtungsbereich werden jedoch Bindemittelsysteme verlangt, die oberflächentolerant sind, also auch auf schwierig zu beschichtenden Substraten, wie z.B. feuchten Untergründen oder nicht vorbehandelten Blechen eine gute Haftung zeigen und einen optimalen Schutz des Substrats, z.B. Korrosionsschutz, gewährleisten. Ebenso wird eine schnelle Anhärtung der Bindemittelsysteme nach Auftrag auf die Substrate auch bei tiefen Temperaturen verlangt, um z.B. eine schnelle Belastbarkeit oder Überschichtung zu gewährleisten.

Eine hohe Frühwasserbeständigkeit des noch nicht gehärteten Films (z. B. durch Tröpfchenbildung bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten) ist ebenso ein wichtiges Kriterium wie eine niedrige Viskosität des Bindemittels, damit dieses auch bei tiefen Temperaturen noch verarbeitbar ist.

Als Härter für Epoxidharze, die einen relativ guten Korrosionsschutz sowie eine brauchbare Haftung auch auf schwierigen Substraten aufweisen, sind Polyaminoamide, welche üblicherweise Imidazolingruppen enthalten, bekannt. Diese Verbindungen werden durch

Kondensation von in der Regel ungesättigten, langkettigen Fettsäuren mit Polyethylenpolyaminen hergestellt. Der Nachteil dieser Verbindungen ist die bei tiefen Temperaturen (<15 °C) hohe Viskosität sowie die langsame An- bzw. Durchhärtungsgeschwindigkeit. Ausserdem weisen derartige Verbindungen relativ hohe Farbzahlen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Nachteile zu beseitigen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die erfindungsgemässen Alkyldipropylentriamine und/oder deren Addukte mit Epoxidverbindungen, welche durchschnittlich mindestens eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemässen Alkyldipropylentriamine und/oder deren Addukte, obwohl sie in ihrer Struktur den gegebenenfalls imidazolinhaltigen Polyaminoamiden ähnlich sind, eine deutlich höhere An- bzw. Durchhärtungsgeschwindigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen von <15 °C, besitzen. Ausserdem weisen diese Verbindungen eine vergleichsweise deutlich niedrigere Viskosität sowie Farbzahl auf.

Gegenstand der Erfindung sind Addukte aus einem Alkyldipropylentriamin der allgemeinen Formel (I)

$$R - N \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2 \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2 \end{array} \qquad (I)$$

worin R ein, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen aufweisender, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 8 bis 20, C-Atomen ist und einer Epoxidverbindung (F) mit im Durchschnitt mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül.

Die Verbindungen der Formel (I) werden üblicherweise durch Cyanethylierung von Aminen (Fettaminen) und anschließender Hydrierung nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. Dabei werden die Amine respektive Fettamine mit Acrylnitril umgesetzt, anschliessend werden die Cyanidgruppen in Gegenwart eines Katalysators hydriert. Die Reaktionsfolge stellt sich schematisch wie folgt dar:

$$R-NH_{2} + 2H_{2}C = CH-CN \longrightarrow R-N-(CH_{2}-CH_{2}-CN)_{2} \xrightarrow{2H_{2}/Kat.} R-N-(CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-NH_{2})_{2}$$

Die als Edukte für die Cyanethylierung vorzugsweise verwendeten sogenannten Fettamine sind Gemische langkettiger primärer Alkylamine, gewonnen aus gemischten Glycerinestern mittlerer und höherer Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl, wie sie in Pflanzen- oder Tierkörpern vorkommen. Beispielsweise enthält Rindertalg zu fast 100% (veresterte) Fettsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 14, 16 und 18 C-Atomen. Die aus Rindertalg gewonnenen Rindertalgfettamine sind als Talgfettamin im Handel erhältlich, z.B. als Genamin® TA100 (Clariant). Wird daher bei der Darstellung erfindungsgemässer Addukte von Fettaminen natürlicher Produkte ausgegangen, enthalten die Produkte der allgemeinen Formel (I) Mischungen von Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge R. Die Ketten R weisen dabei etwa 8 bis 20 C-Atome, maximal etwa 22 C-Atome, auf und können sowohl gesättigt sein als auch Mehrfachbindungen aufweisen und sowohl geradkettig als auch verzweigt vorliegen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäss verwendbare im Handel erhältliche Fettamine neben Talgfettamin sind gesättigte, geradkettige Fettamine wie z.B. Dodecylamin, Tetradecylamin, gesättigte, verzweigte Fettamine wie z.B. Isotridecylamin, ungesättigte und gesättigte Fettamine bzw. Fettamingemische wie z.B. Cocosfettamin, Oleylamin, Rapsölfettamin oder auch Stearylamin.



Weiterhin können als Edukte für die Cyanethylierung statt der vorzugsweise verwendeten sogenannten Fettamine auch kurzkettige primäre Alkylamine R-NH $_2$ verwendet werden. Anders als bei den Fettaminen umfasst der Alkylrest R weniger als 8 C-Atome, also R-NH $_2$ mit R = C $_1$ bis C $_7$, wobei die Konstitution gleich der der Fettamine sein kann. Beispiele für primäre Alkylamine sind lineare Alkylamine wie z.B. Methylamin, Ethylamin, Propylamin usw. oder auch verzweigte Alkylamine wie Isobutylamin, Isopentylamin usw.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit Epoxidverbindungen, die im Durchschnitt mindestens eine Epoxidgruppe pro Mol enthalten (F). Die erfindungsgemässen Addukte werden nach bekannten Verfahren hergestellt, indem die Epoxidverbindungen bei 50 °C – 100 °C unter Rühren zu dem vorgelegten Alkyldipropylentriamin zugetropft und anschliessend etwa 30 min bei derselben Temperatur bis zur Beendigung der Adduktierung gerührt wird.

Ebenso Verwendung finden sogenannte "isolierte Addukte", die mit einem Überschuss an Alkyldipropylentriamin hergestellt werden. Dabei wird die 1,5 bis 10fache, bevorzugt 4-6fache, molare Aminmenge vorgelegt und die Epoxidverbindung zweckmässig bei 50-100 °C unter Rühren zugetropft. Anschliessend wird das überschüssige Amin durch Destillation im Vakuum entfernt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Adduktes, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Alkyldipropylentriamin der Formel (I) auf Reaktionstemperatur (50-100 °C) aufgeheizt wird, anschliessend unter ständigem Rühren mindestens eine Epoxidverbindung (F), mit im Durchschnitt mindestens einer Epoxidgruppe im Molekül, zugegeben wird und schliesslich nach Beendigung der Adduktbildung ein gegebenenfalls vorhandener Überschuss von Alkyldipropylentriamin aus der Reaktionsmischung entfernt wird.

Erfindungsgemäss können als Härter für Epoxidverbindungen sowohl die Verbindungen der Formel (I) als auch die von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) abgeleiteten Addukte mit Epoxidverbindungen (F) verwendet werden. Ebenso können Mischungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I als auch mindestens ein Addukt von Verbindungen der Formel I mit Epoxidverbindungen (F), als Härter für Epoxidverbindungen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher auch härtbare Mischungen enthaltend

- eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder mindestens einem Addukt von Verbindungen der Formel (I) mit Epoxidverbindungen (F) und
- II Epoxidverbindungen mit im Durchschnitt mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül (G) und gegebenenfalls
- unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln (C), anderen Aminkomponenten (D) und anderen gebräuchlichen Hilfs- und Zusatzstoffen (E).

Die Modifizierungsmittel (III) können gleichermassen dem Härter (I), dem Harz (II), hierbei jedoch ohne Komponente (D), oder der härtbaren Mischung zugegeben werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. deren Addukte werden bevorzugt mit den Komponenten (C) bis (E) auf ein bevorzugtes Mischungsverhältnis von 50-100 Gewichtsteilen Härter pro 100 g Teile Epoxidharz (G = Komponente II) eingestellt. Die Mischungsverhältnisse können, je nach Einstellung gewünschter Endeigenschaften, auch unterhalb von 50 bzw. oberhalb von 100 Gewichtsteilen Härter pro 100 g Harz (Komponente II) liegen.

Der Anteil an Verdünnungsmitteln (C) sollte 40 %, bezogen auf den Härter, nicht

Der Anteil an Verdünnungsmitteln (C) sollte 40 %, bezogen auf den Härter, nicht überschreiten, da sonst ein zu grosser Abfall der mechanischen Daten eintritt.

Das Verhältnis von reaktiven Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. deren Addukte und gegebenenfalls der Amine gemäss (D) zu den Epoxidgruppen (Komponente II (G)) und gegebenenfalls den Epoxidverbindungen gemäss (F) wird vorzugsweise equivalent eingestellt. Es kann aber auch hier, je nach Einstellung gewünschter Eigenschaften, z. T. sehr stark von der Äquivalenz sowohl nach oben als auch nach unten abgewichen werden.

Als Verdünnungsmittel (C) können sowohl Verbindungen verwendet werden, die nach der Aushärtung weitgehend im Duromeren verbleiben, wie z. B. hochsiedende Alkohole und Ether wie Benzylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butyldiglykol usw., als auch Verbindungen, die während der Härtung überwiegend aus der Beschichtung verdampfen, wie z. B. Xylol, Butanol, Methoxypropanol sowie Wasser.

1

Als Aminkomponenten (D) sind zur Einstellung der Endeigenschaften alle üblichen Amine mitverwendbar, wie beispielsweise Polyethylenpolyamine wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin usw.;

Polypropylenpolyamine wie Dipropylentriamin, Tripropylentetramin sowie die durch Cyanethylierung von Polyaminen, insbesondere des Ethylendiamins, und anschliessender vollständiger oder teilweiser Hydrierung erhaltenen Polyamine; aliphatische Amine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Neopentandiamin, Diaminobutan, Hexamethylendiamin, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethylendiamin-1,6; cycloaliphatische Polyamine wie Isophorondiamin, Diaminocyclohexan, Norbornandiamin, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)tricyclo[5,2,1,0] decan, (TCD-Diamin),

1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(aminomethylcyclohexyl)methan; heterocyclische Polyamine wie N-Aminoethylpiperazin, 1,4-Bis(Aminopropyl)piperazin;

araliphatische Amine wie Xylylendiamin; Polyoxyalkylenpolyamine; aromatische Amine, wie z. B. Diaminodiphenylmethan; gegebenenfalls imidazolinhaltige Polyaminoamide wie z. B. Kondensationsprodukte aus mono- oder dimeren Fettsäuren mit Polyethylenpolyaminen.

Die zur Adduktierung der vorgenannten Alkyldipropylentriamine verwendeten Epoxidverbindungen (F) sind die bekannten und handelsüblichen Produkte, welche mindestens eine Epoxidgruppe pro Molekül aufweisen. Erfindungsgemäss bevorzugt sind Glycidylether auf Basis von ein- oder mehrwertigen Phenolen, wie z. B. Phenol, Kresol, Bisphenol-A, Bisphenol-F, Novolaken, ein- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 18 C-Atomen, wie z. B. Butanol, Butandiol, Hexanol, Hexandiol, Fettalkohole mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Polyoxyalkylenglykole wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyoxypropylenglykol, Polyoxyethylenglykole, Diethylenglykolmonobutylether sowie Epoxidverbindungen, welche durch direkte Epoxidierung hergestellt werden, wie Styroloxid.

Der Adduktierungsgrad ist innerhalb weiter Grenzen variierbar und wird beeinflusst durch die Art der Aminverbindung als auch die der Epoxidverbindung und kann weiterhin abgestimmt werden auf das jeweilige Gebiet, in dem die härtbare Mischung angewendet wird.

Positive Ergebnisse werden im allgemeinen immer erzielt, wenn pro Mol der Aminverbindung 0,1 bis 1 Mol der Epoxidverbindung eingesetzt werden, so dass im Durchschnitt mehr als 2 freie Aminwasserstoffe im Addukt vorliegen.

Die erfindungsgemäss mitverwendeten Epoxidverbindungen (G) sind handelsübliche Produkte mit im Durchschnitt mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, die sich von einund/oder mehrwertigen und/oder mehrkernigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen sowie Novolaken ableiten, wie beispielsweise Bisphenol-A- und Bisphenol-F-diglycidylether. Eine umfangreiche Aufzählung dieser Epoxidverbindungen findet sich im Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A.M. Paquin, Springer Verlag Berlin, 1958, Kapitel IV, sowie in Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Chapter 2. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren Epoxidverbindungen (G) verwendet werden. Erfindungsgemäss bevorzugt werden Mischungen von Glycidylethern auf Basis von Bisphenol-A, Bisphenol-F oder Novolaken mit sogenannten Reaktivverdünnern, wie z. B.

Monoglycidylethern von Phenolen oder Glycidylether auf Basis von ein- oder mehrwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind z. B. Phenylglycidylether, Kresylglycidylether, p-tertiär-Butylphenylglycidylether, Butylglycidylether, C12-C14-Alkoholglycidylether, Butandiglycidylether, Hexandiglycidylether, Cyclohexandimethyldiglycidylether oder Glycidylether auf Basis von Polyethylen- oder Polypropylenglykolen. Falls erforderlich, kann durch Zusatz dieser Reaktivverdünner die Viskosität der Epoxidharze weiter reduziert werden.



Den erfindungsgemässen härtbaren Mischungen können weiterhin die gebräuchlichen Hilfsund Zusatzstoffe (E) beigemischt werden, beispielsweise Füllstoffe wie Kiese, Sande,
Silikate, Graphit, Siliciumdioxid, Talkum, Glimmer usw. in den auf diesem Gebiet
gebräuchlichen Korngrössenverteilungen, ferner Pigmente, Farbstoffe, Stabilisatoren,
Verlaufsmittel/Plastifizierungsmittel, nichtreaktive Extenderharze und Weichmacher.

<u>Analysenmethoden</u>

<u>Viskosität</u>

Gemessen mit Haake Rotationsviskosimeter RV 20 nach Angaben des Herstellers.

Farbzahl



Gemessen nach DIN 53 995 mit dem Farbmessgerät Lovibond (Gardner Farbzahl, APHA-Farbzahl).

<u>Aminzahl</u>

Gemessen nach DIN 16 945.

Tecam-Wert

Wert für die Gelierungszeit, gemessen mit dem Tecam Gelation Timer GT3 der Firma Techne, Cambridge, GB, bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Probenmischung aus Harz und Härter und Beschleuniger = 250 g.

Härte nach Shore D

Gemessen mit dem Gerät Typ 38009 der Firma Karl Frank GmbH an Prüfkörpern von 30 mm Durchmesser und 6 mm Dicke nach 1 Tag und 7 Tagen sowie nach 2 Tagen und 24 Stunden Lagerung bei 70°C.

Frühwasserbeständigkeit / Weissfärbung des Films bei Wasserbelastung

Probenvorbereitung:

Die berechneten Mengen Epoxidharz und Aminhärter werden im Mischgefäss eingewogen und mit einem Spatel ca. 2 min intensiv gemischt, ohne übermässig Luft darin einzuarbeiten. Lokale Inhomogenitäten zeigen sich als Schlieren und sind zu vermeiden.

Ein 500 µm-Filmabziehrahmen der Firma Erichsen wird auf eine mit Aceton gereinigte und anschliessend getrocknete Glasplatte gesetźt, mit ca. 15 g der Reaktiv-Mischung gefüllt und gleichmässig über die freie Fläche gezogen. Die frisch beschichteten Glasplatten werden umgehend in den entsprechenden Klimaräumen ausgelegt, typischerweise bei einer relativen Luftfeuchtigkeit (r.F.) bei 23 °C von ca. 95 % bei 10 °C von ca. 80 %.

Zur Beurteilung der Frühwasserbeständigkeit werden die Glasplatten nach 24 h Härtung wieder ins Prüflabor geholt.

Für den Test werden Bewertungsziffern (in Anlehnung an DIN 53230) vergeben:

0 = kein Mangel

bis 5 = stärkste Mängel.

Bei Feindifferenzierung z. B. mit Vergleichsmustern sind Abstufungen von 0,5 möglich.

Auf jeder Platte werden an einer Stelle ca. 0,5 ml voll entsalztes Wasser mittels Pipette aufgebracht, das nach 60 min mit Zellstoff abgetupft wird.

Beurteilt wird das Ausmass einer Färbung/Weissfärbung des Films an der wasserbelasteten Stelle.

<u>Beispiele</u>

Beispiel 1 (Härter)

N,N-Bis-amino-propyl-talgfettamin, hergestellt durch Umsetzung von Talgfettamin (ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Alkylamine mit 14-20 Kohlenstoffatomen) mit Acrylnitril und anschließender Hydrierung der Cyanidgruppen.

Beispiel 2 (Härter+Verdünnungsmittel)

90 g N,N-Bis-amino-propyl-talgfettamin gemäss Beispiel 1 und 10 g Benzylalkohol werden bei Raumtemperatur homogenisiert.

Beispiel 3 (Addukt+Verdünnungsmittel)

80 g N,N-Bis-amino-propyl-talgfettamin gemäss Beispiel 1 und 10 g Benzylalkohol werden im Reaktionsgefäss vorgelegt, dann werden bei 60-90 °C 10 g eines Bisphenol-Adiglycidylethers mit einem Epoxidequivalentgewicht von 185 kontinuierlich innerhalb von ca. 20 min zugegeben.

Es wird ca. 10 min nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 4 (Addukt+Verdünnungsmittel)

Gemäss Beispiel 3 werden umgesetzt:

80 g N,N-Bis-amino-propyl-talgfettamin gemäss Beispiel 1 und

10 g Kresylglycidylether (Epoxidequivalent ca. 180) sowie

10 g Benzylalkohol.

Beispiel 5 (Addukt+Verdünnungsmittel)

Gemäss Beispiel 3 werden umgesetzt:

90 g N,N-Bis-amino-propyl-talgfettamin gemäss Beispiel 1 und

10 g eines langkettigen aliphatischen Glycidylethers mit einem Epoxidequivalentgewicht von 315 und 10 g Benzylalkohol.

Beispiel 6 (Härter+Amin Co-Härter+Verdünnungsmittel)

40 g N,N-Bis-amino-propyl-talgfettamin gemäss Beispiel 1

27 g Isophorondiamin und

33 g Benzylalkohol

werden bei Raumtemperatur homogenisiert.

Beispiel 7 (Addukt + Verdünnungsmittel)

gemäß Beispiel 3 werden umgesetzt:

50 g Lauryldipropylentriamin (hergestellt gemäss Beispiel 1 auf Basis Laurylamin

(Alkylamingemisch mit 8-18 Kohlenstoffatomen pro Molekül) und

20 g eines handelsüblichen Glycidylethers auf Basis Bisphenol-A mit einem

Epoxidequivalentgewicht von 185 g/Eq und 1

30 g Benzylalkohol werden bei Raumtemperatur homogenisiert

Beispiel 8 (Vergleichshärter)

Marktübliches Polyaminoimidazolin, hergestellt durch Kondensation von Triethylentetramin und Tallölfettsäure nach an sich bekannten Verfahren.

Beispiel 9 (Vergleichsaddukt+Verdünnunsgmittel)

80 g des Polyaminoimidazolins gemäss Beispiel 8 und

10 g Benzylalkohol werden im Reaktionsgefäss vorgelegt, dann wird bei 60-90 °C

10 g eines Bisphenol-A-diglycidylethers mit einem Equivalentgewicht von 185 kontinuierlich innerhalb von ca. 20 min zugegeben.

Das erhaltene Gemisch wird 10 min nachgerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiel 10 (Vergleichshärter)

Marktübliches Polyaminoimidazolin, hergestellt durch Kondensation von Triethylentetramin und dimerisierter Tallölfettsäure nach an sich bekanntem Verfahren.

Eigenschaften und Messergebnisse für die Beispiele 1-10 sind in der Tabelle 1 aufgelistet.





Tabelle 1

Beispiel/ Messwerte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Viskosität in mPa.s/25 °C	26	33	141	40	35	24	195	250	1720	16000
Aminzahl mg KOH/g	430	385	345	385	385	350	275	390	312	390
Farbzahl (Gardner)	<1	1	1-2	1-2	1	<1	<1	8	7	8
g Härter pro 100 g Harz *1	50	55_	60	60	60	50	100	50	60	50
Tecam-Wert (min)	175	103	102	135	168	76	85	180	205	120

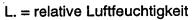
Härteentwicklung nach Shore D bei 10 °C:

1 Tag	21	28	11	10	5 .	43	54	0	0	11
2 Tage	52	63	49	45	37	68	72	37	20	49
Endhärte *2	77	76	78	76	74	80	80	78	77	75

Frühwasserbeständigkeit nach 24stündiger Lagerung bei:

10°C/80% L.	0,5	0	0	0	1	2	1-2	3	4	3
23°C/50%.L.	0	0	0	0	0	0	0	1	3	2

Note:



*1) Araldite GY 250 = Handelsübliches Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A,

Epoxidequivalentgewicht: 185

*2) Härtung 2 Tage bei Raumtemperatur und 24 h bei 70 °C

7. Verwendung von mindestens einem Addukt gemäss Anspruch 1 in Kombination mit mindestens einer Verbindung der Alkyldipropylentriamine der allgemeinen Formel (I)

$$R-N$$
 $CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
 $CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
(I)

worin R ein, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen aufweisender, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, bevorzugt 8 bis 20, C-Atomen ist, als Härter für Epoxidharze.

- 8. Härtbare Mischung enthaltend
- mindestens ein Addukt gemäss Anspruch 1 und/oder mindestens ein Alkyldipropylentriamin der allgemeinen Formel (I)

$$R-N \stackrel{CH_2-CH_2-CH_2-NH_2}{CH_2-CH_2-CH_2-NH_2}$$
 (I)

worin R ein, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen aufweisender, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, bevorzugt 8 bis 20, C-Atomen ist und

- II. mindestens eine Epoxidverbindung mit im Durchschnitt mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül (G) und gegebenenfalls
- III. unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln (C), anderen Aminkomponenten (D) und anderen gebräuchlichen Hilfs- und Zusatzstoffen (E).